

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-168255

(43)Date of publication of application : 16.10.1982

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/10

(21)Application number : 56-053813

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.04.1981

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI
IMAI EIICHI

(54) TWO-COMPONENT DEVELOPER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the durability of a developer and to form a high density image by adding hydrophobic colloidal silica to the surface of the carrier and the toner.

CONSTITUTION: Iron powder is coated with a soln. of a binder resin such as alkyd resin contg. hydrophobic colloidal silica and dried to prepare carrier particles. Toner particles consisting of a binder such as styrene resin and carbon black is dry-mixed with hydrophobic colloidal silica by means of a Henschel mixer to prepare a toner component. By mixing the carrier particles with the toner component, a developer is formed. This developer contg. hydrophobic colloidal silica in both the toner and the carrier has further increased durability as compared to a developer contg. such silica added only to the toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平 1 - 19584

⑬ Int. Cl.

G 03 G 9/08
9/10

識別記号

3 7 5
3 6 1

庁内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑭ 公告 平成 1 年(1989) 4 月 12 日

発明の数 1 (全 5 頁)

⑮ 発明の名称 二成分電子写真用現像剤

⑯ 特 願 昭 56-53813

⑰ 公 開 昭 57-168255

⑱ 出 願 昭 56(1981) 4 月 10 日

⑲ 昭 57(1982) 10 月 16 日

⑳ 発 明 者 小 林 廣 行 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤノン株式会社内
 ㉑ 発 明 者 今 井 栄 一 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤノン株式会社内
 ㉒ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号
 ㉓ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外 3 名
 ㉔ 審 査 官 結 田 純 次
 ㉕ 参 考 文 献 特 開 昭 54-35736 (J P , A) 特 開 昭 54-21730 (J P , A)
 特 開 昭 46-5782 (J P , A)

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 トナー、疎水性コロイド状シリカ及びキャリアを含有する二成分電子写真用現像剤において、キャリア表面が樹脂及び疎水性コロイド状シリカでコートされており、キャリアのコート層は疎水性コロイド状シリカを該樹脂よりも多く含有していることを特徴とする二成分電子写真用現像剤。

発明の詳細な説明

本発明は、電子写真用現像剤に関するものであり、詳しくは、静電潜像を磁気ブラシ現像法もしくはカスケード現像法で現像する際に有用な乾式二成分現像剤に関するものである。

従来より、電子写真法については、米国特許 2297691 号、特公昭 42-23910 号、特公昭 43-24748 号公報等に記載されているごとく光導電層上にコロナ放電によって、一様に静電荷を与え、これに原稿に応じた光像を露光させる事により露光部分の電荷を消滅させ潜像形成を行なう。この得られた静電潜像上に微粉末検電物質、所謂トナーを附着させることにより現像を行なうものである。トナーは光導電層上の電荷量の大小に応じて静電潜像に引きつけられ濃淡を持ったトナー像を形成する。このトナー像は必要に応じて紙又は布帛等の支持表面に転写し、加熱、加圧又は溶剤処理や上塗り処理など適当な定着手段を用い支持表面に永久定着する。またトナー像転写工程を省略

したい場合には、このトナー像を光導電層上に定着することもできる。

前記、静電潜像の現像において、トナーは比較的大粒子であるキャリアと混合され、電子写真用現像剤として用いられる。トナーとキャリアの両者の組成は、相互の接触摩擦により、トナーが光導電層上の電荷と反対の極性を帯びるように選ばれる。また両者の接触摩擦の結果、キャリアはトナーを表面に静電的に付着させ、現像剤として、現像装置内を搬送し、また光導電層上にトナーを供給する。

現像剤の現像方法としては数多く知られている。米国特許第 2618552 号記載のカスケード現像法、米国特許第 2874063 号記載の磁気ブラシ法、米国特許第 2895847 号記載のタッチダウン法、その他フアーブラシ現像法等がある。特に代表的な現像法としては、カスケード法と磁気ブラシ法が知られている。カスケード法は、ガラスビーズなど磁性のない粒子を用い、表面に微粉末トナーを附着させ現像剤とする。この現像剤が静電潜像を帯びた光導電層表面をカスケードする時トナーが静電潜像の帯電部分へのみ選択的に付着し、非帯電部分へは付着しないことにより現像を行なう。

また磁気ブラシ法は、キャリアとして鋼、フェライトなど磁性を有する粒子を用いる。トナーと磁性キャリアとからなる現像剤は磁石で保持さ

れ、その磁石の磁界により、現像剤をブラシ状に配列させる。この磁気ブラシが光導電層上の静電潜像面と接触すると、トナーのみがブラシから静電潜像へ引きつけられ現像を行なうものである。

タッチダウン現像法はウェブ、またはシートのような支持層によつて現像剤を潜像支持表面へ運び静電潜像に従がつて現像を行なうものである。

本発明はトナーとキャリアが併存する二成分現像剤を用いる現像方法に特に適用されるものである。

従来の技術においては、二成分現像剤を用い、電子複写装置で多数枚連続複写を行なうと、初期には鮮明で良好な画質を持った画像が得られるが、数万枚複写後はカブリの多い、階調性及び鮮明性に乏しい画像となり、今だ充分耐久性に富んだ二成分現像剤は得られていない。

そのため、現在多数枚連続複写における耐久性の向上を計るため、トナー及びキャリアの両側面より鋭意研究が行なわれている。キャリアに関しては、多数枚連続複写を行なう場合、現像装置内で繰返しキャリアは使用される。その間キャリア粒子相互、又はキャリアと現像装置との多数回の衝突等の大きな連続的な機械的衝撃により、キャリアの割れ、欠け、あるいは摩滅が生じ、このため、キャリアの形状の変化、あるいはトナーの附着が起き、キャリアとトナー相互の摩擦帯電の効率が低下することが原因となり多数枚複写後、劣悪な画像となるとして、キャリアとして用いられる物質の表面を被覆物質で被覆したものをキャリアとして用いることが数多く提案されている。例えば、特公昭44-12674、特開昭49-123037、特開昭50-54336、などがある。しかし、かかるキャリアでも、摩擦帯電特性、機械的特性など要求される諸特性に対し、すべてにわたって満足されるものはない。またトナーに関しては、多数枚連続複写後、トナーの流動性が低下し、キャリアの劣化と相俟つて画質及び画像濃度の低下をきたすという欠点がある。このため、フタル酸塩、ポリフッ化ビニリデン、脂肪酸金属塩、グラフアイトなどの、潤滑性あるいは非凝集性微粉末をトナー中に微量添加する方法が行なわれている。しかしながら、こうした微粉末の添加は、現像剤を連続使用する際微粉末がトナー中にうめ込まれたり、系外に飛散したり、トナーと添加剤の潜像面

への移動度が違うなどして混合比の変動をおこしがちで、初期に良好な画像が得られても、多数枚複写には耐えることが出来ないのが現状である。

本発明は、トナー、疎水性コロイド状シリカ及びキャリアを含有する二成分電子写真用現像剤において、キャリア表面が樹脂及び疎水性コロイド状シリカでコートされており、キャリアのコート層は疎水性コロイド状シリカを該樹脂よりも多く含有していることを特徴とする二成分電子写真用現像剤に関し、上記の欠点を改良した、耐久性能が良好であり、また、高い画像濃度を与える二成分電子写真用現像剤を提供するものである。

本発明は、例えば米国特許第2874063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2618552号明細書に記載されているカスケード現像法など摩擦帯電を利用し二成分現像剤を用いる現像方法に適用することは充分可能である。

本発明に於いて、キャリアはその表面に疎水性コロイド状シリカを微細にかつ、均一に含有せしめ、またトナーは疎水性コロイド状シリカと乾式混合し、この両者の組合せによつてのみ前述の好ましい結果が期待されるものである。キャリア表面に疎水性コロイド状シリカを含有せしめるには、微量の結着樹脂を適当な可溶性溶剤に溶解させ、それにさらに疎水性コロイド状シリカを懸濁させた後、得られた溶液中にキャリアを浸漬せしめ、該キャリア表面をコーティングすることにより得ることができる。

本発明に使用するトナーとしては公知のものがすべて使用可能であるが、トナーの結着樹脂としては例えばポリスチレン、ポリパークロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-パークロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-αクロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチル

エーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアマイド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。さらに本発明に使用される現像粉中には着色調色、荷電制御等の目的で、カーボンブラック等各種染料等が含有されてもよい。

また、本発明に使用されるキャリアとしては、磁性を有する物質、また有しない物質どちらでも用いることは可能である。例えば、鉄、鋼、γ-フェライト、Ba-フェライト、Sr-フェライト、及びクロム、セリウム、マグネシウムの各酸化物、またはジルコン、ケイ素、二酸化ケイ素などがあげられる。これらの物質は平均粒径30~1000ミクロンの粒子として用いられる。

本発明で用いられる疎水性コロイド状シリカは、通常の親水性シリカ分子の末端シラノール基を有機珪素ハロゲン化物などと反応させ、1~3個の疎水性の有機基を有する珪素原子を、酸素原子を介して、酸化珪素に導入したものである。疎水性コロイド状シリカは、粒径数 $m\mu$ から100 $m\mu$ 程度の極めて小さな微粒子で、BET表面積100~400 ml/g の表面積の非常に大きな嵩高い物質である。

このような疎水性コロイド状シリカ微粒子は市販品として米国タルコ社製タラノックス500、アセロジル社製アエロジルR-972などを使用することができる。

疎水性コロイド状シリカをキャリアの表面に含有させ、さらにトナーに含有させることにより、なぜ、画像濃度が向上し、耐久性能が増すのかは充分には解っていない。疎水性コロイド状シリカ

によつて、キャリアの表面に形成された微細な粒子の凸凹、それに含まれる空気層により、トナーとキャリアとの密着がゆるやかになる、あるいは、特に親水性物質では、付着力を増す原因となる水が存在しないことによつて、トナーとキャリアとの付着が軽減されるなどして、帯電したトナーの感光体表面の静電潜像面への移行を容易にすることなどが考えられる。

また、トナーに含有された疎水性コロイド状シリカは、多数枚複写後ある一定の量はトナー中に埋め込まれるなどしてトナーの流動性の低下を起こさせるが、しかし、キャリア表面より供給される疎水性コロイド状シリカにより、トナーの流動性の低下はある程度軽減されると推察される。事実、キャリアの表面にのみ疎水性コロイド状シリカを含有させた現像剤での耐久性能は明らかにトナー、キャリア両者に疎水性コロイド状シリカを含有させた本発明の現像剤の耐久性能に劣ることが判明している。疎水性コロイド状シリカはキャリアに対し0.1~0.5重量%、その表面に含有することにより効果が生じる。またトナーに対しては0.4~1.0重量%含有することが必要である。トナーに含有する疎水性コロイド状シリカの量比を増やすに従つて画像濃度は増すが、1.0重量%以上の添加は反面画像上にカブリが生じ、不鮮明な画質となる傾向がある。また、0.4重量%以下の添加ではトナーの流動性及び、画像濃度に好影響は及ぼさない。

キャリア表面に疎水性コロイド状シリカを含有せしめるため、同時に添加する結着樹脂は、キャリアに対し0.1~0.5重量%添加することが好ましい。結着樹脂としてはアクリル樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、スチレン樹脂、が適宜使用できる。以上の材料の他に本発明のキャリアには必要に応じてカーボンブラック、金属微粉及び染料、顔料などの着色剤等を添加することができる。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

| | |
|----------------------------|---------|
| 40 アルキッド樹脂 | 4 重量部 |
| 疎水性コロイド状シリカ (商品名タラノックス500) | 5 重量部 |
| メチルエチルケトン | 500 重量部 |

よりなる疎水性コロイド状シリカ分散樹脂溶液を

50℃の雰囲気中に浮遊する粒径50 μ ～200 μ の鉄粉1000重量部に噴霧し、1時間乾燥して、表面に疎水性コロイド状シリカを含有するキャリアとした。ついでスチレン樹脂及びカーボンブラックよりなる粒径2～20 μ のトナー100重量部と疎水性コロイド状シリカ（商品名タラノックス500）0.4重量部をヘンシエルミキサーにより乾式混合し、目的のトナーを得た。上記のキャリアとトナーを混合して現像剤とした。この現像剤を用いた電子複写装置（NP-500、キャノン製）で磁気ブラシ現像法により、複写を行なったところ、かぶりのない、鮮明な画像を得た。2万枚複写後の画像は、画質の劣化がなく、初期の高画像濃度を保持していた。

実施例 2

スチレン樹脂 3重量部
疎水性コロイド状シリカ（商品名アエロジルR-972） 4重量部
トルエン 500重量部
よりなる疎水性コロイド状シリカ分散樹脂溶液を実施例1と同様にして疎水性コロイド状シリカ含有キャリアを得た。また、スチレン-アクリル共重合体を結着樹脂とする黒色トナー100重量部と疎水性コロイド状シリカ（商品名アエロジルR-972）1.0重量部を乾式混合し、シリカ含有トナーを得た。これらを混合して現像剤とし、実施例1と同様に複写を行なった所、2万枚複写後も初期画像をほぼ匹敵する良好な画質と画像濃度が維持された。

比較例 1

スチレン樹脂 3重量部
疎水性コロイド状シリカ（商品名アエロジルR-972） 4重量部
トルエン 500重量部
よりなる疎水性コロイド状シリカ分散液を実施例1と同様にしてシリカを表面に含有するキャリアを得、さらに疎水性コロイド状シリカを含有しないポリエステル樹脂を結着樹脂とする黒色トナーと混合し、現像剤とした。

これを実施例1と同様に複写した所、初期画像は、カブりのない鮮明な、画像濃度の高いものが得られたが約1万枚複写後、画像濃度はほぼ初期と同程度を維持するも、画質的にはカブリが発生し、シャープネスに劣る画像となった。

比較例 2

スチレン-アクリル共重合体を結着樹脂とし、疎水性コロイド状シリカを0.5重量%含有した黒色トナーと、実施例1と同様であるが、疎水性コロイド状シリカを表面に含有しないキャリアを混合し、現像剤として、電子複写装置（NP-5000、キャノン製）で複写した所、初期は、カブりのない良好な画像であつたが、7000枚複写後、画像濃度は低下しカブリが発生した。この時トナーとキャリアを分離し、初期トナーと耐久後のトナーの安息角を比較した所、それぞれ21°、50°であつた。明らかに連続複写後のトナーの流動性は低下していることが判明した。

以上の実施例、比較例の試験結果を表-1に示す。

表 - 1

| | 画像濃度 | | | |
|-------|------|------|-----------------|---------------------------|
| | 実施例 | | 比較例 | |
| 複写枚数 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1枚目 | 1.38 | 1.45 | 1.40 | 1.42 |
| 5000 | 1.42 | 1.43 | 1.38 | 1.25 |
| 10000 | 1.39 | 1.38 | 1.41 (カブリ発生) | 7000枚で 1.03 (カブリ発生) |
| 15000 | 1.43 | 1.40 | | |
| 20000 | 1.44 | 1.42 | | |

実施例 3～8

下表のように、疎水性コロイド状シリカを含有したトナー、及びキャリアを実施例1と同様に調製し、耐久試験を行なったが、いずれも良好な画質と画像濃度を維持した。

| 実施例 | トナー | | | キャリア | | | 耐久試験(20000枚後) | |
|-----|-------------------|----------|---------------------|---------|------|---------------------|-----------------|------------------|
| | 結着樹脂 | 着色剤 | 疎水性コロイド状シリカ | 結着樹脂 | キャリア | 疎水性コロイド状シリカ | 画質 | 画像濃度 |
| 3 | スチレン-ブタジエン共重合体 | カーボンブラック | タラノックス500 0.6重量% | アクリル樹脂 | 鉄粉 | タラノックス500 0.1重量% | ○ | 1.37 |
| 4 | 〃 | 〃 | アエロジルR972 0.5重量% | アルキッド樹脂 | 〃 | タラノックス500 0.1重量% | ○ (鮮明性にすぐれる) | 1.35 |
| 5 | スチレン-アクリロニトリル共重合体 | 〃 | タラノックス500 0.4重量% | アルキッド樹脂 | 〃 | アエロジルR972 0.5重量% | ○ | 1.45 |
| 6 | ポリエステル樹脂 | 〃 | アエロジルR972 1.0重量% | シリコン樹脂 | 〃 | アエロジルR972 0.3重量% | ○ | 1.40 |
| 7 | ポリアクリル酸樹脂 | 〃 | タラノックス500 0.8重量% | 同上 | 〃 | アエロジルR972 0.3重量% | ○ | 1.34 |
| 8 | スチレン樹脂 | 〃 | アエロジルR972 0.6重量% | 同上 | 〃 | アエロジルR972 0.5重量% | ○ | 1.47 (画像濃度高い) |